

마이크로캡슐화한 축전지용 수소저장합금 전극의 충·방전특성

최성수, 최병진, 예병준, 김대룡

경북대학교 금속공학과
대구시 북구 산격동 1370, 702-701

Charge and Discharge Characteristics of Microencapsulated
Hydrogen Storage Alloy Electrodes for Secondary Batteries

Seong-Soo CHOI, Byung - Jin CHOI, Byung-Joon YE and Dai-Ryong KIM

Department of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University,
Sankyuk-Dong 1370, Puk-Ku, Taegu 702-701, Korea

Abstract : An applicability microencapsulation, using electroless copper plating, of hydrogen storage alloy powder as an anode material for nickel-hydrogen secondary batteries was investigated. Alloys employed were $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ and $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ (Mm=mischmetal) which have an appropriate equilibrium pressure and capacity.

The microencapsulation of the alloy powder was found to accelerate initial activation of electrodes and to increase capacity which is about 285mAh/g for $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$. In addition, other charge and discharge characteristics, such as polarization and flatness of charge and discharge potential, were improved due to the role of copper layer as a microcurrent collector and an oxidation barrier of the alloy powder.

$\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ alloy showed lower capacity than $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ because of higher equilibrium pressure. Cyclic characteristics of both alloys were somewhat poor because of mainly shedding and partial oxidation of alloy powder during the cycling. However, it was considered that the microencapsulation method is effective to improve the performances of the hydrogen storage alloy electrodes.

1. 서론

수소저장합금은 수소의 저장기능 이외에도

에너지 변환재료로서의 우수한 기능을 가지고 있기 때문에 수소의 저장 및 수송매체^{1,2)}, 열펌프(heat pump)³⁾, 수소의 동소체분리 및 정화장

치⁴⁾, 압축장치⁵⁾등 다양한 에너지 시스템에 이용될 수 있다. 또, 최근에는 수소의 가역적 반응성을 이용하여 수소저장합금을 수소/산소 연료전지나 수소를 반응물질로 하는 축전지의 전극재료로 활용하고자 하는 연구가 많은 관심을 끌고 있다^{6,7)}. 특히 수소저장합금을 이용한 Ni/MH(MH=금속수소화물) 축전지(2차전지)는, 방전전압이 1.2~1.3V로서 현재 휴대용 전자기에 가장 많이 사용되고 있는 Ni/Cd축전지와 유사하지만, 축전용량이 1.5~2배정도 더 크며, 고속 충·방전특성이 우수할 뿐 아니라 공해물질인 Cd를 포함하고 있지 않기 때문에, Ni/Cd축전지를 대체할 수 있는 새로운 축전지로 큰 각광을 받고 있다.

그러나, 위와 같은 Ni/MH전지의 장점에도 불구하고 아직까지 일반화되지 못한 이유는 가격이 비싸다는 것과 사이클 수명을 더욱 더 개선할 필요가 있기 때문이다. 특히, 충·방전 사이클시 수소저장합금 전극의 퇴화로 인한 축전용량의 감소는 실용적인 측면에서 큰 문제점으로 지적되고 있다. 수소화물전극 퇴화의 주된 원인은 충·방전 사이클에 따른 합금의 미분화와 표면산화(La→La(OH)₃)인 것으로 생각되며, 이를 억제하기 위한 여러가지 방안이 제시되고 있다. Willems등^{8,9)}은 LaNi₅계 합금의 Ni 대신에 Co나 Al 또는 Zr을 미량 치환함으로써 전극의 사이클특성을 개선하였다고 하였는데, 치환원소의 정확한 역할은 불분명하지만 Al과 Zr의 경우에는 합금분말 표면에 치밀한 보호성 산화피막을 형성하기 때문이라 생각된다. 그러나, 이러한 절연성의 산화피막은 과전압을 상승시키게 되고, 따라서 저온과 고속 충·방전에서의 효율을 저하시키게 된다.

수소저장합금 전극의 충·방전특성은 전극의 성형방법이나 합금분말의 성형전처리에 의해서도 크게 개선될 수 있다. Ishikawa등^{10,11)}은 수소저장합금의 분말표면에 무전해 도금법으로 10~20%의 Cu, Ni등을 피복하여 수소화 반응특성을 크게 개선하는 바 있는데, Sakai등^{12,13)}은 이를 수소저장합금 전극의 제조에 적용하였

다. 수소저장합금의 분말에 Cu 또는 Ni를 피복하게 되면, 전극의 성형시에 매우 적은 양의 결합제를 사용하더라도 전극의 성형이 용이하고, 전극의 저온특성, 고온 충·방전특성, 사이클수명 및 자기방전특성등이 크게 향상된다. 이러한 특성의 개선은 분말표면의 도금층 즉, 다공성 캡슐층이 미세적 집전체(micro-current collector)로 작용하여 전극의 저항을 감소시킬 뿐 아니라 합금표면의 산화반응에 대한 장벽의 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다¹⁴⁾.

Cu 또는 Ni의 도금에 의한 수소저장합금 분말의 소위 마이크로 캡슐화가 전극의 특성을 크게 향상시킨다는 것은 실험적으로 확인되었지만, 여러가지 수소저장합금에 대한 실험자료가 부족하며, 더우기 전극반응에 미치는 마이크로 캡슐층의 영향을 체계적으로 조사한 연구가 부족하다. 따라서, 본 연구에서는 새로운 금속수소화물 전극으로 기대되는 LaNi₅계 수소저장합금 중에서 수소저장용량이 비교적 크고, 실온에서의 수소 평형압이 수기압 이하인 LaNi_{4.7}Al_{0.3}과 MmNi_{4.5}Al_{0.5}(Mm=mischmetal)를 시료합금으로 택하고, 이 합금 분말의 표면에 화학도금법으로 Cu를 피복하여 마이크로 캡슐화한 후에 축전지용 수소저장합금 전극을 제작 하였으며, 이때 전극의 성형법, 충전 및 방전시의 전류밀도, 온도 및 충·방전 사이클에 따른 전극전위(또는 전지전압), 전극 용량 등의 변화를 조사하여 화학도금법에 의한 Cu의 마이크로 캡슐화가 전극반응의 제특성에 미치는 영향을 체계적으로 알아보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 전극제조

본 실험에서는 시료합금의 조성을, 수소의 저장용량이 비교적 크고, 평형압이 적당하다고 생각되는 LaNi_{4.7}Al_{0.3}과 MmNi_{4.5}Al_{0.5}로 정하였다. 원료금속을 목적조성에 맞게 칭량한 후 플라즈마 아크 용해로에서 용해하였다. 이때 균질성을 향상시키기 위해서 각 시료마다 뒤집

어 가면서 3회씩 재용해하였으며, 주조된 합금은 1100°C의 아르곤과 수소의 혼합가스 분위기에서 10시간 동안 균질화 열처리를 하였다. 원료 금속의 순도는 mischmetal을 제외하고는 모두 99.9% 이상이었으며, mischmetal의 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of mischmetal (Mm)

Element	Ce	La	Nd	Pr	other REM
Content(wt%)	50~60	25~30	15~16	4~6	1~5

균질화처리를 한 합금은 공기중에서 -325mesh의 분말로 분쇄하여 X-ray회절시험, 수소화반응실험 및 전극제조용 시료로 사용하였다. 시료합금은 X-ray회절시험 결과에 의해 CaCu₅구조의 단일상으로 구성되어 있음이 확인되었으며, 격자정수를 구해 본 결과 LaNi_{4.7}Al_{0.3}에서는 a=5.067 Å, c=4.033 Å, MmNi_{4.5}Al_{0.5}에서는 a=4.925 Å, c=4.027 Å의 값을 얻었다.

수소저장합금분말의 Cu-마이크로 캡슐화 처리는 잘 알려진 화학도금법¹⁵⁾으로 행하였으며, 충분한 예비실험을 통하여 도금량을 합금분말의 약 20%가 되도록 조절하였다. 마이크로 캡슐화한 분말은 결합제인 10wt%의 PTFE 분말(5~7µm)과 잘 혼합한 후 집전체로 다공성 Ni grill을 삽입하여 실온에서 가압성형하고, 이 성형체를 330°C, 수소분위기에서 약 3분간 소결하여 전극으로 사용하였다. Boonstra 등¹⁶⁾에 의하면 합금분말과 구리분말을 혼합 후 냉간압착하여 전극을 제조할 경우에 성형압력이 전극의 특성에 별 영향을 미치지 않는다고 했으나, 본 실험에서는 성형압력에 따라 전극의 활성화가 다르게 나타났다. 따라서 성형시 성형압을 5ton/cm²으로 일정하게 고정하였다. 전극내의 수소저장합금량은 0.15g으로 일정하게 하였고, 전극의 성형상태에 따른 전극특성을 알아보기 위해 일부의 시편을 [무도금분말+

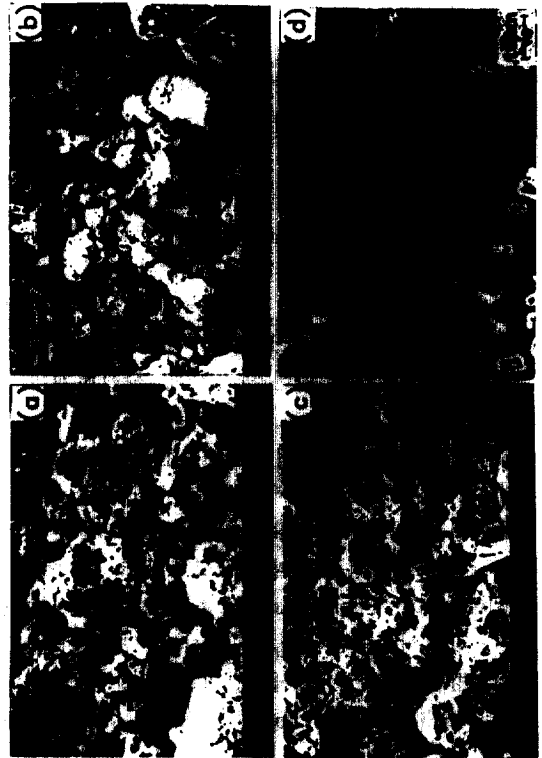


Photo. 1. Scanning electron micrographs and optical micrograph of the samples prepared at different condition. (a) as ground(-325mesh) (b) Cu-coated powder, (c) compacted(5ton/cm²), (d) cross section of the Cu-coated powder.

binder], [무도금분말 +Cu분말 +binder]로서 제작하였다.

Photo.1의 (a)와 (b)에 -325mesh합금분말의 도금전과 도금후의 표면상태를 주사현미경사진으로 나타내었는데, 도금전보다 도금후의 합금분말이 좀 더 둥근 형태로 되어 있는 것을 볼 수 있다. Photo. 1의 (d)는 마이크로캡슐화한 분말의 단면을 광학현미경으로 관찰한 것으로서 합금분말입자의 표면에 구리의 도금층이 상당히 균일하게 생성되어 있음을 볼 수 있다. Photo.1의 (c)는 도금후 10wt%PTFE

(polytetrafluoroethylene)분말과 함께 혼합하여 5ton/cm²의 압력으로 성형한 전극표면을 관찰한 주사전자현미경사진으로서 표면에 상당히 많은 기공이 노출되어 있는 것이 보인다.

2.2 실험장치

본 실험에서는, 제조한 각 수소저장합금의 전극특성을 조사하기 전에 합금의 수소저장 용량 및 평형 수소압을 알아보기 위해서 등은 압력-조성곡선을 구하였는데, 이때 사용한 고압형 Sievert장치는 다른 문헌¹⁵⁾에 상세하게 소개되어 있다.

수소저장합금전극의 충·방전특성을 조사하기 위해 사용한 실험장치의 구성도와 cell의 상세도를 Fig.1에 나타내었다. Fig.1-(a)는 전체 충·방전 실험장치의 구성도로서 potentio/galvanostat에 programmer를 연결하여 사이클 충·방전시 충전시간, 휴지시간, 방전시간 및 충·방전 종지전압등을 임의로 조정할 수 있도록 하였다. Fig.1 (b)는 cell내의 전극배치와 참조전극(reference electrode)인 산화제2수는 전극의 상세도를 나타낸 것이다. Cell의 anode실과 cathode실 사이에 다공성 glass filter를 설치하여 과충·방전시에 발생하는 수소와 산소가 다른 전극에 영향을 미치지 않게 하였다. 시험극인 수소저장합금 전극은 두께 약 0.8mm, 직경 8mm의 원판상으로 제작하였고, 상대극인 과산화니켈극은 시판하는 Ni/Cd축전지를 해체하여 수소저장합금 전극의 이론적 용량의 2배가 되게 절단하여 사용하였다. 또 본 실험에서 사용한 참조전극인 산화제2수는 전극(Hg/HgO)은 고순도 시약을 이용하여 그림에 표시한 바와 같이 자체 제작하였으며, 전해용질용액으로서는 6M KOH용액을 사용하였다.

2.3 실험방법

시료인 수소저장합금의 수소저장용량 및 평형압력을 조사하기 위해 등은 압력-조성곡선은 잘 알려진 고압형 Sievert 장치를 이용하여 구하였다.¹⁵⁾

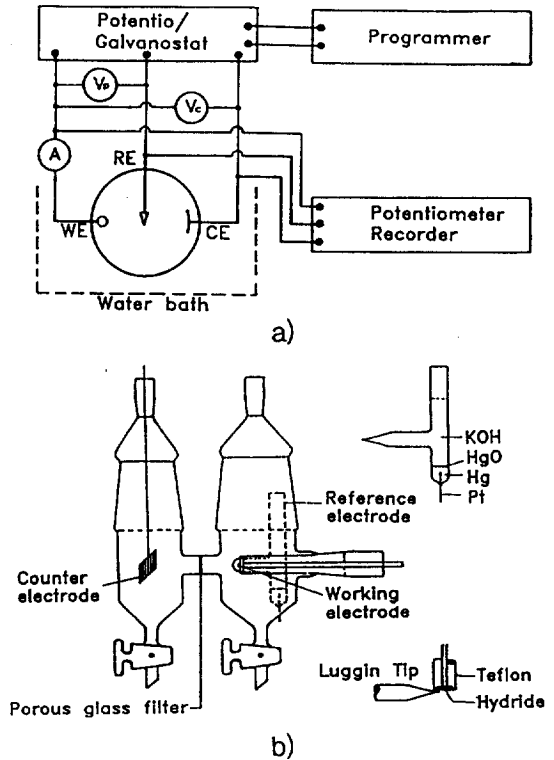


Fig.1. Schematic diagrams of experimental apparatus. (a) Block diagram of potentio/galvanostatic circuit, (b) cell and electrode configuration

수소저장합금전극의 충·방전실험은 다음과 같이 행하였다. 제작된 합금전극과 상대전극(과산화니켈전극) 및 참조전극을 cell의 각 위치에 고정하고, 탈기한 6M KOH용액을 주입한 후 전위가 안정될 때 까지 유지하였다. Programmer로서 충전전류, 방전전류, 충전시간, 휴지시간 및 방전종지전위등을 설정한 후 충·방전실험을 개시하였다. 이때 충전용량은 시료 합금 0.15g에 대해 이론적 용량의 100%인 50mAh로 일정하게 하였으며, 휴지시간은 300초, 방전종지전위는 -0.68V(vs. Hg/HgO)로 정하였다. 충·방전실험은 실험목적에 따라 전류를 5~60mA로 변화시켜 가면서 행하였으며, 사이클 수에 따른 전지전압과 방전용량의 변화

도 조사하였다. 사이클실험 뿐만 아니라 모든 실험의 충·방전전위는 전위차계와 recorder로서 기록하였으며, 전극의 방전용량은 전극전위 $-0.68V$ (vs. Hg/HgO)까지 방전시켰을 때 방전시간 (h)과 방전전류(mA) 및 합금량으로부터 계산하여 mAh/g으로 나타내었다. 전지의 사용온도에 따른 전극특성을 조사하기 위해 항온수조로서 온도를 $0^{\circ}C \sim 45^{\circ}C$ 까지 변화시켜 보았으며, 그외의 실험에서는 $25^{\circ}C$ 로 일정하게 고정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 등온 압력-조성 곡선

본 실험에서 제조한 $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ 과 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 의 수소흡수 및 방출과정에 대한 등온 압력-조성곡선을 Fig.2에 표시하였다. 여기서 $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ 합금을 보면, $25^{\circ}C$ 에서 수소흡수과정의 수소평형압은 약 $0.8atm$, 방출과정의 수

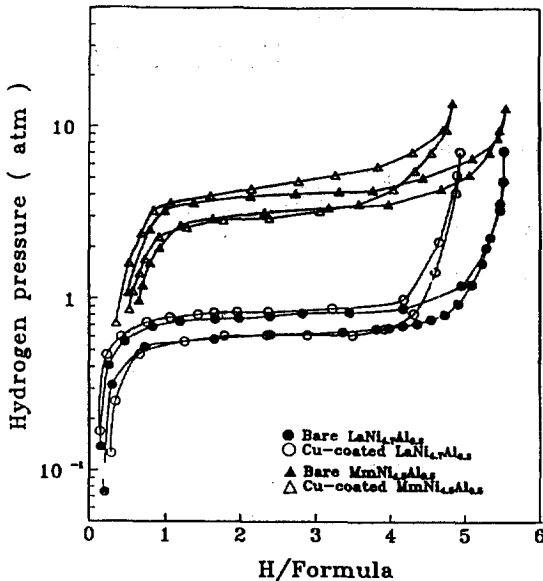


Fig.2. Pressure-composition isotherms of hydrogen absorption and desorption for -325 mesh $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ and $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ at $25^{\circ}C$

소평형압은 약 $0.6atm$ 이며, $5atm$ 까지의 최대 수소 흡수량은 $5.5Hatom/Formula$ 이다. 구리를 피복한 경우에는 수소흡수량이 상당히 감소하고 있는데, 이것은 도금된 구리를 합금의 량에 포함시켰기 때문이며, 도금된 구리의 양을 제외하면 수소저장합금 자체의 수소흡수량은 거의 변하지 않는다.

또 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 합금에서는 수소흡수과정의 평형압이 약 $4atm$, 방출과정의 평형압이 약 $3atm$ 으로 $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ 보다 훨씬 높게 나타났으나, 최대수소흡수량은 거의 비슷하였다. 합금의 최대수소흡수량에서 $0.1atm$ 까지 합금에 고용되는 수소량을 제외한 가역적 수소흡수량으로부터 이들 수소저장합금의 이론적 전기용량(capacity)을 구해 본 결과, $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ 에서는 약 $335mAh/g$, 그리고 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 에서는 약 $325mAh/g$ 정도 였다.

3.2 $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ 합금의 충전 및 방전특성

일반적으로 수소저장합금은 초기의 수소화반응이 매우 느리기 때문에 수회내지 수십회의 활성화처리를 필요로 하게 되는데, 전기화학적으로 수소화반응을 시킬 때에도 이와 같은 활성화 처리가 필요하다.

Fig. 3은 마이크로캡슐화한 $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ 합금 $0.15g$ 으로 제작한 전극을 $10mA \times 5h$ 의 조건으로 충전하고, $10mA$, $-0.68V$ (vs. Hg/HgO)종지전위의 방전조건으로 정전류 충전 및 방전실험을 반복하였을 때, 첫번째 사이클과 다섯번째 사이클에 대해 시간에 따른 전극의 분극전위의 변화를 나타낸 것이다. 첫번째 사이클에서는 충·방전과전압(overpotential)이 매우 크며, 특히 충전초기에 큰 hump가 생기고 있다. 충전전류를 증가시키면 이 hump가 더욱 커지고 과전압도 커지게 된다. 이와 같은 현상은 초기에 수소저장합금 전극에 수소가 흡수될 때 합금분말의 표면에 생성되어 있는 barrier층이 전극의 수소화반응을 방해하기 때문이다. 사이클이 진행됨에 따라 이러한 현상은 사라지며, 충·방전시의 과전압도 줄어들고 방전곡선도

더욱 평탄하게 되어 간다. 다섯번째 싸이클의 충·방전곡선을 보면, 전극이 활성화됨에 따라 충전초기에 나타났던 hump도 사라지고 분극현상에 의한 과전압도 상당히 감소하였으며, 방전용량도 상당히 증가하였음을 알 수 있다. 충전말기에 전위가 상승하는 것은 수소저장합금의 수소화반응이 완료됨에 따라 수소화물전극의 표면에서 수소가 발생하기 시작하고 이 과정의 과전압이 증가하기 때문이다.

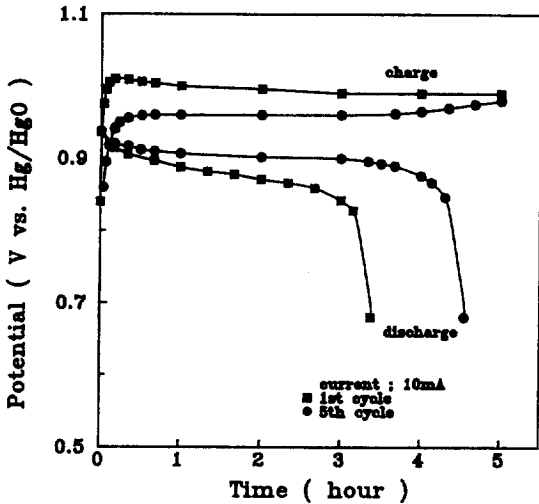


Fig.3. Change of the electrode potential with charge and discharge time for the different cycles(Cu-coated $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ electrode).

Fig.4는 6회의 충·방전 싸이클에 의해서 충분히 활성화된 전극에 대해서 충전 및 방전전류를 다르게 했을 때, 충·방전곡선을 비교한 것인데, 충·방전전류가 증가함에 따라서 과전압이 증가 하지만, 전체적으로 매우 평탄한 전위 특성을 가지고 있다. 또한 coulombic 효율 (output/input)은 10mA 충·방전시에 90%정도이고, 20mA 충·방전시에는 88%정도로서 저전류 충·방전시 효율이 더 높게 나타났다.

Fig.5는 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 에 대해서 전극의 성형 조건을 달리 했을 때, 충전지의 방전시간에 따

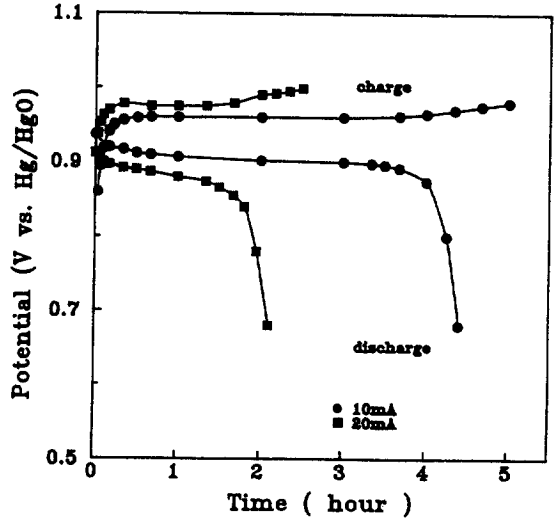


Fig.4. Change of the potential with charge and discharge time for the different current (Cu-coated $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ electrode).

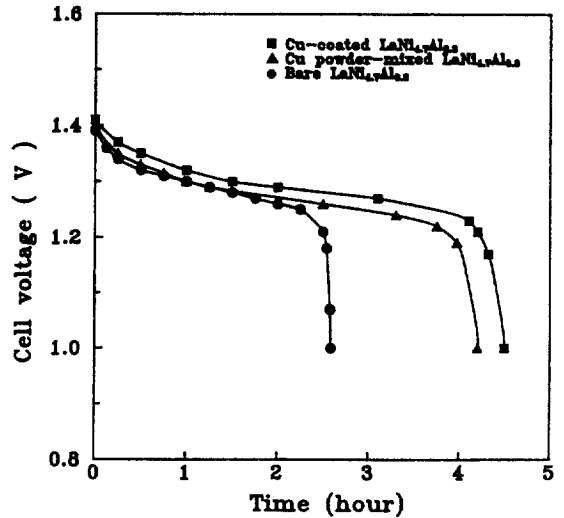


Fig.5. Change of the cell voltage with discharge time for various electrode forming conditions of $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ at the 5th cycle (10mA, 5h charge, 10mA discharge).

른 전지전압의 변화를 비교하여 나타낸 것이다. 이 그림을 보면 합금분말을 구리로 마이크로캡슐화하여 결합제와 혼합한 후 성형한 전극의 충전용량이, 합금분말을 구리분말 및 결합제와 혼합하여 성형한 전극이나 합금분말과 결합제만을 혼합하여 성형한 전극보다 훨씬 더 큼을 알 수 있다. 이러한 결과는 무전해 도금 중 합금분말 표면이 어느정도 활성화될 뿐 아니라 충·방전중에도 캡슐을 형성하고 있는 구리가 미시적 집전체(micro-current collector)의 역할을 하여 충전 및 방전효율을 증가시키기 때문인 것으로 생각된다.

Fig.6은 평균 방전전위의 전류 의존성을 나타낸 것이다. 이를 보면 전류가 증가함에 따라 방전전위가 감소하고 있으며, 합금분말에 Cu를 피복한 전극에 비해 Cu를 피복하지 않은 전극의 평균 분극저항이 훨씬 크게 나타나 있다. Fig.6으로 부터 평균 분극저항을 구해본 결과, 전자의 경우는 약 1.65Ω , 후자의 경우는 약 2.60Ω 이었다. Iwakura¹⁴⁾ 등에 의하면 Cu를 피복한 LaNi_5 성형체의 전기전도도는 약 $0.1\Omega\cdot\text{m}^{-1}$ 으로 도금하지 않은 것에 비해 100배 정도 높은 값을 가진다고 하였다. 따라서 Cu를 피복하여 마이크로 캡슐화한 전극에 있어서 분극저항이 크게 감소하는 것은 전극저항의 감소에 의한 것이라 생각된다. 또 구리도금한 전극의 방전반응에 대한 분극저항은 동일한 전극의 충전반응에 대한 분극저항값과 매우 유사한 값을 나타내었다. 이것은 충·방전 반응이 동일한 전극과정에 의해 지배되고 있음을 암시하는 것이다.

Fig.7은 충전($10\text{mA}\times 5\text{h}$) 후 여러가지 전류로 방전할 때 방전전류에 따른 방전용량의 변화를 나타낸 것으로서, 전류가 증가함에 따라 방전용량이 감소함을 보여주고 있다. 방전전류가 약 30mA 이하일 때는 전류에 따른 방전용량의 변화가 크지 않지만, 방전전류가 30mA 이상일 경우에는 그 영향이 비교적 크다. 충전전류에 따른 방전용량의 변화를 조사한 실험에서도 이와 유사한 결과가 얻어졌다. 이러한 현상은 수

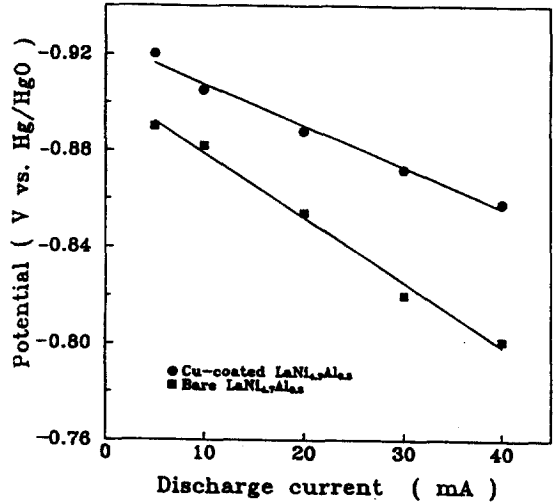


Fig.6. Discharge current dependences of average discharge potential for the Cu-coated and bare $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ electrode at 25°C (10mA, 5h charge, 10mA discharge).

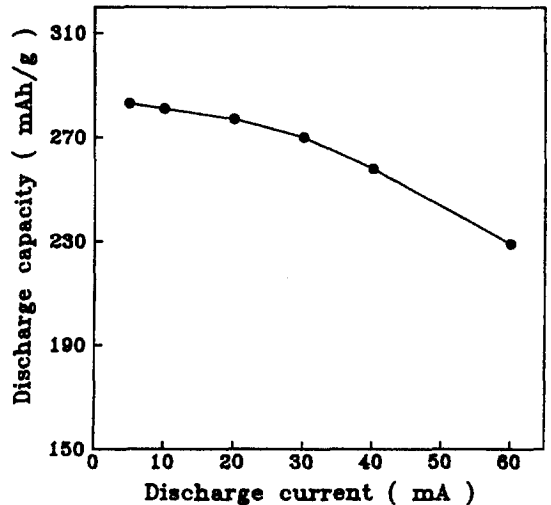


Fig.7. Variation of discharge capacity as a function of discharge current for the Cu-coated $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ electrode.

소발생에 의한 충전효율의 저하와 급속방전에 의한 수소의 확산보급이 늦은데 원인이 있다고 생각된다. 실제 고전류 충·방전 후 합금내 잔류수소는 전류가 증가할수록 증가하는 것으로 확인되었다.

Fig.8은 온도에 따른 수소평형압과 방전용량의 변화를 나타낸 것이다. 약 1°C 정도에서 최대 방전용량을 보였으며, 30°C 이상과 0°C에서의 방전용량은 더 낮게 나타났다. 특히 40°C 이상에서는 capacity의 감소가 심하였는데, 이는 수소평형압이 1atm 이상으로 상당히 높아지고, 온도증가에 따라 기체성 수소의 발생이 용이해져서 충전효율이 감소하기 때문이다. 온도가 낮아짐에 따라 방전용량이 감소하는 것은 과전압의 증가에 의해 충전효율이 저하할 뿐 아니라, 방전 전위도 감소하기 때문이라 생각한다. Sakai¹⁷⁾ 등도 LaNi₅계 합금에서 온도가 0°C 이하로 내려감에 따라 과전압이 크게 증가하는 것을 보여준 바 있으며, 특히 합금중에 Al, Zr 등이 존재할 경우에는 과전압의 증가가 더 심하였다.

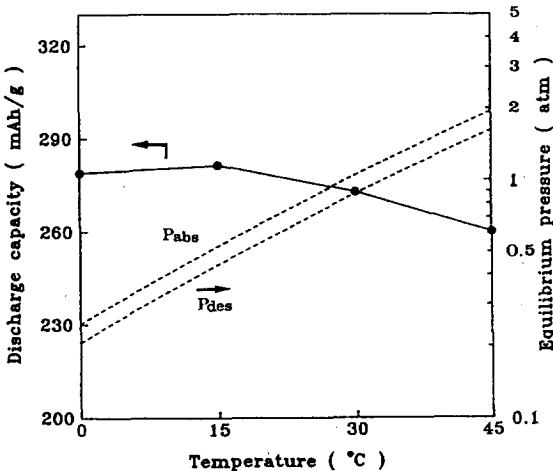


Fig.8. Comparison of the temperature dependence of discharge capacity and the equilibrium pressure of LaNi_{4.7}Al_{0.3} electrode.

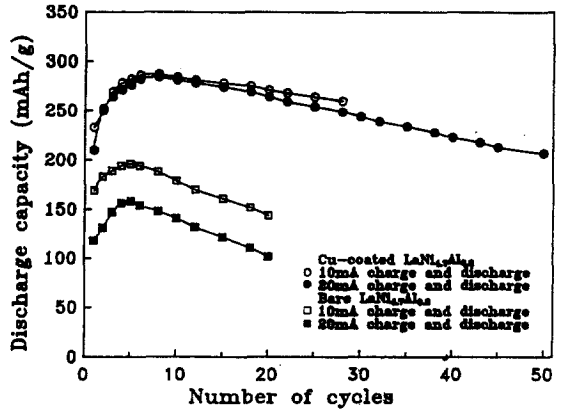


Fig.9. Discharge capacities as a function of the number of cycles for the bare and Cu-coated LaNi_{4.7}Al_{0.3} electrode.

전극의 사이클 특성은 전지의 수명을 파악할 수 있는 중요한 자료가 될 수 있는데, Fig. 9는 LaNi_{4.7}Al_{0.3} 합금에 대해서 마이크로 캡슐화 처리한 전극과 처리하지 않은 전극의 충·방전 사이클에 따른 방전용량의 변화를 나타낸 것이다. 이 실험에서는 그림에 표시된 것과 같은 조건하에서 50mAh 충전, 5분간 휴지, -0.68V (vs. Hg/Hg₀) 까지 방전, 5분휴지를 한 사이클로 하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 초기에는 전극의 성형상태나 전류밀도의 크기에 관계없이 방전용량이 낮았으며, 이후 전극이 활성화되어 감에 따라 조금씩 증가하여 7~8 사이클에서 최대 방전용량을 보였다. 10mA 충·방전시에 캡슐화 처리를 하지 않은 전극의 최대용량은 약 180mAh/g이었고, 캡슐화 처리를 한 전극의 최대용량은 약 285mAh/g으로 나타났다. 이와 같이 구리도금 전극의 방전용량이 크게 나타나는 것은, 앞에서 언급한 바와 같이 무전해 구리도금과정에서의 활성화, 도금층에 의한 산화억제, 양전도체인 구리에 의한 전도도 향상 및 분극(특히, 활성화 분극) 감소등의 때문이라 생각된다. 한편, 그림에서 보듯이 구리를 도금한 전극에서도 8사이클 이후에는 충

· 방전사이클 수가 증가함에 따라 용량이 크게 감소하여 사이클특성이 그다지 좋지 않다. 구리도금에 의해 사이클 특성이 많이 개선되고는 있지만, 실용적인 면을 고려해 볼 때 크게 미흡하다.

LaNi₅를 비롯한 수소저장합금전극의 사이클 충·방전시에 방전용량이 감소하는 것은, 수소화 반응시에 미분화된 합금분말이 전극표면으로 탈락(shedding)되는 것과 합금분말의 표면산화¹⁸⁾때문인 것으로 알려져 있다. 본 실험에서 사용한 합금분말은 -325mesh로서 비교적 입도가 크다. 따라서, 미분화된 분말이 충전 말기에 발생하는 수소가스에 의해, 성형시 일부 파괴된 캡슐층의 틈으로 탈락될 가능성이 많다. 실제 수십 사이클의 후에 cell의 밑바닥에 탈락된 분말이 상당량 관찰되었으며, 충전정도를 이론적 용량의 80%로 하였을 때는 사이클에 의한 용량 감소가 크게 개선되었다.

3.3 MmNi_{4.7}Al_{0.5}전극의 충전 및 방전특성

LaNi₅계 수소저장합금을 값이 비싼 La대신에 Mm을 치환하더라도 가역적인 수소 흡수·방출이 가능하다. 그러나 mischmetal에는 수소평형압을 크게 증가시키는 Ce등의 원소가 다량 함유되어 있기 때문에 MmNi₅는 실용상 수소평형압이 지나치게 높다. 따라서 MmNi₅계 합금의 수소저장특성을 개선하기 위해 본 실험에서는 Ni일부를 원자반경이 더 큰 Al로 치환시킨 MmNi_{4.5}Al_{0.5}합금을 제조하여 LaNi_{4.7}Al_{0.3}과 함께 전극특성을 조사 하였다.

Fig.10은 마이크로캡슐화한 LaNi_{4.7}Al_{0.3}과 MmNi_{4.5}Al_{0.5}의 충·방전특성을 비교해서 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 MmNi_{4.5}Al_{0.5}전극은 LaNi_{4.7}Al_{0.3}에 비해 충·방전시의 과전압이 높을 뿐 아니라 방전용량도 적게 나타났다. 이것은 앞의 Fig.2에서 보았듯이 MmNi_{4.5}Al_{0.5}의 평형수소압이 높음으로 인하여 충전효율이 그다지 좋지 않기 때문인 것으로 생각된다.

Fig.11은 두 합금의 사이클특성을 비교한 것

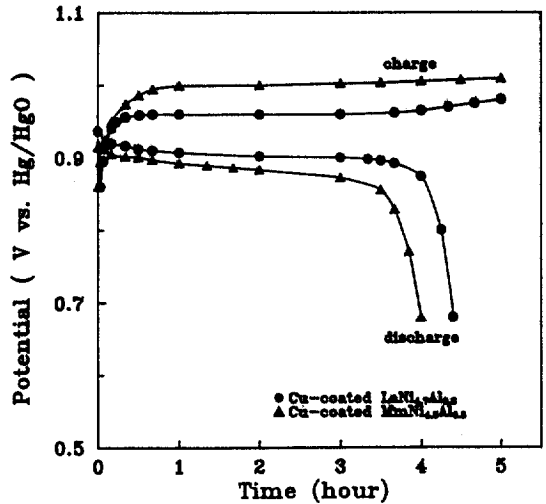


Fig. 10. Change of charge and discharge potentials with time for the Cu-coated LaNi_{4.7}Al_{0.3} and MmNi_{4.5}Al_{0.5} at the 5th cycle (10mA charge and discharge).

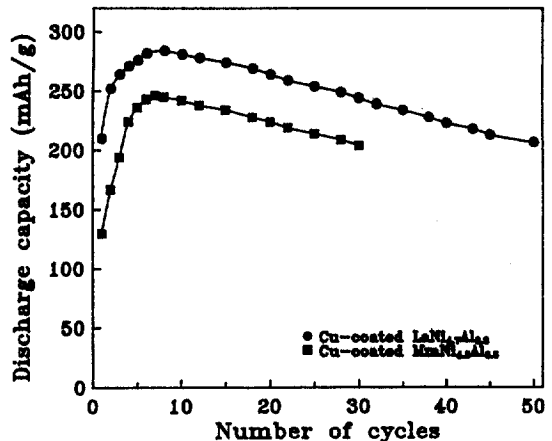


Fig.11. Discharge capacities as a function of the number of cycles for the Cu-coated LaNi_{4.7}Al_{0.3} and MmNi_{4.5}Al_{0.5} electrode (10mA charge and discharge).

인데 MmNi_{4.5}Al_{0.5}는 LaNi_{4.7}Al_{0.3}에 비해 활성화도 약간 느리고 최대방전용량도 더 낮게 나타났다. 그러나 충·방전사이클의 진행에 따른 방전용량의 감소경향은 두 합금 모두 비슷하게

나타났다. 이의 결과로 보아 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 를 축전지의 전극재료로 활용하기 위해서는 수소평형압을 더 낮추고 사이클 특성을 좀 더 개선할 필요가 있다.

4. 결론

수소저장용량이 비교적 높은 $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ 과 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 를 선택하여 구리로 마이크로캡슐화한 후 알칼리형 Ni/MH축전지를 만들고, 각 합금전극의 충전 및 방전특성을 조사하였다.

등온 압력-조성곡선으로부터 계산된 이론적 전기용량은 $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ 합금에서는 335mAh/g 이었고, $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 합금에서는 325mAh/g으로 나타났다. 합금분말을 구리로 마이크로캡슐화함으로써 전극의 방전용량이 증가되었으며, 최대방전용량은 $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ 전극에서 285mAh/g으로 상당히 높게 나타났다. 또, 마이크로캡슐화한 전극은 활성화가 더 용이하였으며, 충·방전시의 전압특성과 고속충·방전특성 및 온도특성도 상당히 우수하였는데, 이것은 합금분말의 구리 피복층에 의해 전극의 전기전도도가 개선될 뿐만 아니라 합금의 산화도 어느 정도 억제되기 때문이다.

$MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 는 수소평형압이 높기 때문에 $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ 에 비해 방전용량이 다소 떨어졌으며, 두합금 모두 사이클특성은 좋지 않았다. 이것은 충·방전시의 미분화에 의한 합금분말의 탈락과 표면산화 때문인 것으로 생각된다.

후기

본 연구는 1990년도 교육부 첨단공학(신소재분야) 학술연구조성비의 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

(1) G. G Libowitz, Proc. Int. Symp. on Hydrogen for Energy Storage, Geilo, Norway, 1 (1977)

(2) E.L. Huaton, Proc. World Hydrogen Energy Conf., V, Toronto, Canada, Pergamon Press, 1171 (1984)
 (3) H. Wenzl, Int. Metals Reviews, 27, 140 (1982)
 (4) R.H.Wiswall. "Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metal II", ed. by G. Alefeld and J. Volkl, Springer-verlag, Berlin, 29, 201 (1978)
 (5) K. Nomura, E. Akiba and S. Ono, J. Less-Common Met., 89, 551 (1983)
 (6) E. W. Justi et al., Energy Conversion, 13, 109 (1973)
 (7) H. H. Ewe et al., Energy Conversion, 13, 183 (1973)
 (8) J. J. G Willems and K. H. J. Buschow, J. Less-Common Met., 129, 13(1987)
 (9) J. J. G. Willems, Philips Tech. Rev., 43, No. 1/2, 22~34, Dec. 1986
 (10) H. Ishikawa, K Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii. J. Less-Common Met., 107, 105 (1985)
 (11) H. Ishikawa et al., J. Less-Common Met., 120, 123(1986)
 (12) Tetsuo Sakai, Progress in Batteries & Solar Cells, 8, 210 (1989)
 (13) T. Sakai et al., J. Electrochem. Soc., 134, 558 (1987)
 (14) 岩倉千秋 外, 電氣化學, 53, 722 (1985)
 (15) 김대룡, 김용철, 금동욱, 수소에너지, 제1권, 제1호, 31(1989)
 (16) A.H. Boonstra and T.M.N. Bernards, J. Lees-Common Met., 161, 245 (1990)
 (17) Tetsuo Sakai, J. Electrochem. Soc., 137, 795 (1990)
 (18) A.H Boonstra et al., J. Less-Common Met., 155, 199 (1989)